

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-244025

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)10月30日

H 01 L 21/205  
// H 01 L 31/04

7739-5F  
6851-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 薄膜製造方法

⑯ 特 願 昭60-86116

⑰ 出 願 昭60(1985)4月22日

⑱ 発 明 者 中 村 修 埼玉県入間郡大井町大字亀久保1902番地の5  
⑲ 発 明 者 松 村 光 雄 春日部市豊町三丁目8番1号  
⑲ 発 明 者 福 井 慶 太 郎 鎌倉市城廻354-3  
⑲ 発 明 者 山 本 英 雄 埼玉県入間郡大井町大字西鶴ヶ岡741番地の3  
⑲ 発 明 者 吉 田 利 彦 埼玉県入間郡大井町大字亀久保1902番地の5  
⑲ 発 明 者 柿 木 寿 埼玉県入間郡大井町大字亀久保1902番地の5  
⑲ 発 明 者 遠 藤 正 己 埼玉県入間郡大井町大字亀久保1902番地の5  
⑲ 出 願 人 東亜燃料工業株式会社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号  
⑲ 代 理 人 弁理士 倉 橋 啓

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 原料液を超音波振動手段を用いて霧化し、該霧化物を加熱基板に導き、熱分解反応により該基板に薄膜を形成することを特徴とする薄膜製造方法。

2) 超音波振動手段は超音波発生手段によつて振動する振動子を有し、該振動子は先端部にエッジ部を形成し、該エッジ部に原料液が供給されて成る特許請求の範囲第1項記載の方法。

3) エッジ部は階段状に形成されて成る特許請求の範囲第2項記載の方法。

4) エッジ部は振動子の外周部に形成されて成る特許請求の範囲第3項記載の方法。

5) エッジ部は振動子の内周部に形成されて成る特許請求の範囲第3項記載の方法。

6) 薄膜は酸化不導性を主成分とする薄膜である特許請求の範囲第1項～第5項のいずれかの項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、薄膜の製造方法に関するものであり、特に超音波技術及び熱分解反応を利用した薄膜製造方法に関するものである。

従来の技術及び問題点

近年、半導体装置、液晶ディスプレイ装置、放射線、その他の用途において、ガラス等のような基板上に酸化不導性、酸化インジウム等の金属化合物の薄膜を形成する必要性が増大している。

第6図に図示するように、例えばアルファスシリコン太陽電池1は、透明電極2、α-Si膜4及び裏面金属6が積層されて形成されている。従つて、その製造工程は、

(1) ガラス基板2a上に0.2～1.0μm程度の厚さにて透明導電膜2bを製膜し透明電極2

を形成する工程、

(2) プラズマCVD法にて上記透明電極2上にアモルファスシリコンを蒸膜しα-Si膜4を形成する工程、

(3) スパッタ法又は真空蒸着法を利用しAを0.2μm程度の厚さにて上記α-Si膜4上に蒸膜し真鍮金属5を形成する工程、

から成る。

上記透明電極形成工程(1)は、従来ガラス基板2上に化学気相蒸着(CVD)法又はスプレー熱分解法にて酸化すず(SnO<sub>2</sub>)膜を蒸膜するのが一般的であつた。

化学気相蒸着(CVD)法は、常圧での反応であり、又コンベア炉を用いた連続プロセスが可能であり、少量生産が容易であり、且つ大面積に均一な蒸膜が容易に行ない得るといった利点を有しており、現在主流をなしている。

一方、上記スプレー熱分解法は、CVD法と同様に常圧化でのプロセスであるために少量生産が可能であるが、大面積への均一な蒸膜が困難であ

る薄膜製造方法である。本発明の好ましい実施態様によると、超音波噴射手段は超音波発生手段によつて振動する振動子を有し、該振動子は先端部にエッジ部を形成し、該エッジ部に原料液が供給される。

次に、本発明に係る薄膜製造方法を更に詳細に説明する。

第1図を参照すると、本発明に係る薄膜製造方法を実施する一つの製造装置が例示される。本実施例装置10によると、加熱部12によつて加熱されるホットプレート14が設けられ、該ホットプレート14上に、例えばガラス板のような基板2を載置される。

一方、前記基板2上に蒸膜される材料2を含有した原料液16は、送液定量ポンプ18によつて超音波噴射手段20に送給され、微粒化即ち霧化される。該原料液の微粒子は導管手段22によつて前記基板2aへと導かれる。前記導管手段22には、超音波噴射手段20によつて霧化された原料液の微粒子を効率よく基板2bの方へと送給

ること、原料の利用率が一般にひくいことにより、現在工業的にはあまり利用されてはいない。しかしながら、例えばアモルファス太陽電池を作製した場合等には、該方法にて製造した基板を利用した方が高い変換効率を達成し得ることが分かつた。

### 発明の目的

従つて、本発明の目的は、原料液を粒径がそろつた微粒子にて霧化し、大面積への均一な蒸膜を可能とするスプレー熱分解法による薄膜の製造方法を提供することである。

本発明の他の目的は、偏正分布を均一にし、又原料の残留りを向上せしめることのできるスプレー熱分解法による薄膜の製造方法を提供することである。

### 問題点を解決するための手段

上記目的は本発明によつて達成される。要約すれば本発明は、原料液を超音波噴射手段を用いて霧化し、該霧化物を加熱基板上に導き、熱分解反応により該基板に薄膜を形成することを特徴とす

るためにファン24を設けることが好ましい。

他の実施例として、超音波噴射手段20を前記基板2bに近接して配置し、該超音波噴射手段20によつて霧化された原料液の微粒子を直接加熱基板2bに吹付けすることも可能であるが、上述のように、超音波噴射手段20によつて霧化された原料液の微粒子は、例えば空気のようなキャリアガスと共に基板2b上へと導管手段22によつて輸送し該基板2bに吹付けの方が均一な蒸膜が達成される。

第2図は、本発明に使用し得る超音波噴射手段20の好ましい実施例を示す。

本発明人は、大容量の液体の微粒化を達成するべく、超音波による液体微粒化メカニズム及び超音波振動子の形状の研究及び実験を数多く行なつた結果、超音波振動子の端部にエッジ部を設け、該エッジ部に液体を薄膜状で供給することによつて、該エッジ部より液体が大量に微粒化されることを見出し、超音波噴射方法及び噴射ノズルを提案した(特開昭59-77572を参照せよ)。

本発明者等の研究の結果、超音波噴射ノズルは、本発明にて使用する超音波噴射手段20として極めて好適に使用し得ることが分かった。

第2図を参照すると、超音波噴射手段、即ち、超音波噴射ノズル20は、中心に中心孔26を有した細長の略円筒形状の弁端28を具備する。該弁端28の下端には、弁端28の中心孔26と同軸にて貫通した貫通孔30が形成された液体供給手段、即ち、原料液供給手段32がリテーナ34によつて通常の方法で一体的に取付けられる。前記弁端28の中心孔26及び原料液供給手段32の貫通孔30とを貫いて振動子38が配設される。該振動子38は、上部の本体部38、該本体部38より小径の細長円柱状の振動子軸部40及び本体部38と軸部40とを連結する漸移部42を有する。本体部38にはより大径とされた頸44が設けられており、該頸44が弁端28の上端に形成された肩部46と、該弁端28の上端面にボルト（図示せず）によつて取付けられた環状の振動子押え48とによつて弁端28に取付けられる。

配エッジ部50の上端に隣接して開口し、原料液供給口54の始端56は互に直結され且つ弁端28に形成された原料液導通孔58に直結される。原料液導通孔58には原料液16が送液定量ポンプ18を介して供給される。

上記構成において、振動子38は、本体部38に作動的に接続された超音波振動発生手段100により連続的に又は間欠的に振動される。従つて、液体原料液16が供給弁18、導通孔58及び供給通路52を介してエッジ部50に供給されると、液体原料液は噴霧化され噴射手段22内へと噴射される。

第4図は、超音波噴射手段20の他の実施例を示す。該実施例の噴射ノズル20aは、上述の噴射ノズル20とその作動メカニズムは同じであるが、振動子の形状及び原料液の供給源様において相違している。つまり、本実施例において、振動子38aはエッジ部50aが先端内周部に形成され、原料液は該振動子38aの内部を貫通して形成された供給通路52aを介して行なわれる。

振動子38の軸部40は弁端28及び液体供給手段32より下方に、つまり外方へと更に突出している。振動子38の先端、つまり軸部40の先端にはエッジ部50が形成される。

前記振動子38のエッジ部50は、第1図によると、漸次径が小さくされた5段から成る階段状の階段状とされるが、2段、3段又は4段の階段状とすることもでき、又漸次径が増大したり、又漸次径が小さくなり次第で大きくなるような形状とすることもでき、更には全ての段が同径となるように形成することもできる。重要なことは振動子先端部にエッジが形成されることである。

又、第3図に図示するように、エッジ部50のエッジの幅(w)及び高さ(h)は、液体原料液の揮発化が行ない得るような且つ又液体の流れを止めるような形状とされる。

前記原料液供給手段32には、振動子38の前記エッジ部50に原料液を供給するための供給通路52が1つ又は複数個環状に配列して形成される。該供給通路52の原料液供給口54は概略前

第5図は、上記構成の超音波噴射ノズル20（又は20a）と従来の圧力噴霧器の噴化の径径分布を示すものである。該図より、上記構成のノズル20（又は20a）によると、霧化物の径径分布は従来のノズルによる径径分布よりも狭く、均一な型質が可能とされることが理解されるであろう。

#### 実施例

次に、本発明に係る方法を、半導体装置に使用される酸化すず質基板の作製に適用した一実施例について説明する。

製造装置は概略第1図に図示されるような構成とされた。基板2aとしては表面にSiO<sub>2</sub>エングコートをした10cm角の亜ガラスを用い、ホットプレート14上に載置し、表面温度450℃にまで加熱された。

原料液はエタノール中にSnCl<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>Oを0.02モル/l、NH<sub>4</sub>Fを0.02モル/l、塩酸を0.5重量パーセントそれぞれ溶解させたものを用いた。

超音波噴射手段としては図2図に図示される超音波噴射ノズル20を使用した。この時、超音波噴射ノズル20の調子法は次の如くであつた。

超音波発生手段の出力：	10w
振動子の振幅：	30 $\mu$ m
振動数：	38 KHz
振動子の形状寸法	
1段：	直径 7 mm
2段：	直径 6 mm
3段：	直径 5 mm
4段：	直径 4 mm
5段：	直径 3 mm

各段の高さ(h)： 1.5 mm

振動子の材料： 直径7 mmチタン丸棒  
加工品

導管手段22はステンレスで作製し、基板2aが載つたホフプレート14上を、ステンレス製のケースでおおい、このケース内に超音波噴射弁で霧化した原料液を乾燥空気とともに送りこんだ。超音波噴射弁への原料液送流量は0.15

cc/秒とし、100 ccの原料液を連続噴霧した。又、キャリアガスとして用いた乾燥空気の流量は5 l/分であつた。

このようにして作製した酸化不活性膜の特性を図1表に示す。膜厚はエフチングしてから針針式膜厚計で、粒徑分布は光差型電子顕微鏡で、シート抵抗は4端子法により測定した。

比較例  
従来のスプレー熱分解法にて、上記実施例と同様に酸化不活性基板を製造した。

比較例

従来のスプレー熱分解法にて、上記実施例と同様に酸化不活性基板を製造した。

該方法において、基板とスプレーヘッドの距離を40 cmとし、キャリアガスには圧力2 kg/cm<sup>2</sup>の乾燥空気をを用い、10秒間噴霧、10秒間待機、のくり返しで噴霧を行なつた。噴霧中の平均噴霧量は0.3 cc/秒であり、100 ccの原料液を噴霧した。尚、連続噴霧を行なわず間欠噴霧としたのは、ガラス表面温度の低下を避けるためである。

このようにして作製した酸化不活性膜の特性を図1表に示す。膜厚は、上記実施例と同様に、エフ

## 表 1

図1表から分かるように、従来のスプレー法においては、噴霧の不均一が避けられず、周辺部では膜厚が薄く、シート抵抗も高くなっている。

一方、本発明に係る超音波噴射を利用した方法においては、キャリアガス導入部に近い側面周辺部Aが最も厚く、キャリアガス出口部に近い側面周辺部Bが最も薄くなっているが、従来のスプレー法に比較すると均一性ははるかに向上している。又、本発明の上記実施例における際る小さな不均一性も、導管手段22、特に基板2aを覆つたステンレスカバーの形状、キャリアガスの流量等を最適化することにより、より均一な膜厚が可能であることがその後の実験により確認されている。

更に、本発明により製造された酸化不活性膜においては粒徑の分布が狭くっており、均質な膜が作製されていることが分かる。又、本発明の方法は、上述より原料液の歩留まりが向上しているが理解されるであらう。

表 1

	位置	膜厚 (Å)	粒徑分布 (Å)	シート抵抗 (Ω/□)
従来法 (比較例)	中心部	4200	1700~3400	20
	周辺部	2800	—	35
本発明 (実施例)	中心部	4700	2100~3400	15
	周辺部A	5000	—	15
	周辺部B	4800	—	15

## 発明の要旨

以上説明したように、本発明に係る薄膜製造方法によると、原料液を粒径がそろった微粒子にて霧化することができ、大面積への均一な塗膜が可能となり、且つ膜厚分布を均一にし、更には原料の歩留りを向上せしめることができる。

又、本発明に係る方法は、従来使用されている連続コンベア印を使用した薄膜製造装置にて容易に実現することができ、種々の薄膜を多量に生産することができる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係る薄膜製造方法を実施するための装置の一実施例を説明する概略断面図である。

第2図は、超音波噴射ノズルの一実施例の断面図である。

第3図は、超音波噴射ノズル振動子のエッジ部の拡大断面図である。

第4図は、超音波噴射ノズルの他の実施例の断面図である。

(図面の符号(内容に照応を))

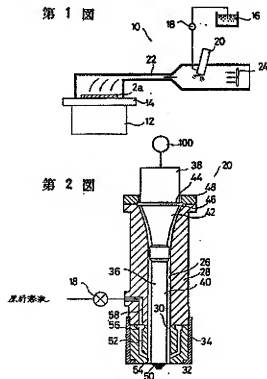


図4である。

第5図は、従来のスプレーヘッドと超音波噴射ノズルの粒径分布を示すグラフであり、従来の圧力噴射式の場合の粒径分布（相対率）は4倍に拡大して示される。

第6図は、アモルファスシリコン太陽電池の断面図である。

2a: 基板

2b: 薄膜

14: ホットプレート

16: 原料液

20, 20a: 超音波噴射手段

36, 38a: 振動子

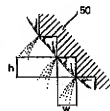
50, 50a: エッジ部

100: 超音波振動発生手段

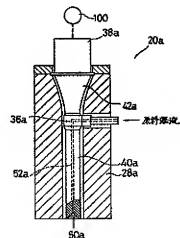
代理人 弁理士 倉橋 暎



第3図



第4図

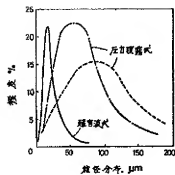


特開昭61-244025(6)

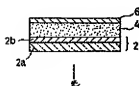
平 越 補 正 書 (方式)

昭和60年8月29日

第 5 図



第 6 図



特許庁長官 宇 賀 道 郎 殿

事件の表示  
昭和60年特許第36116号

発明の名称  
補正補正方法

補正をする者  
事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区一ツ橋一丁目1番1号  
名称 東京材料工業株式会社

代理人 住 所 郵便番号 105  
東京都港区新橋5丁目14番2号  
錦工ビル (電話 453-8309)

氏 名 (7563) 弁護士 金 網 瑛

補正命令の日付  
昭和60年7月30日(発送日)

補正の対象  
1. 代用性を証明する書面  
2. 図面(全部)

補正の内容  
原紙の通り  
図面:「原書に添付に添付した図面の神書(内容に変更なし)」

60 年